

1/9/1

HALOG(R)File 351:Derwent WPI

© 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

14849412 **Image available**

WPI Acc No: 2002-670118/200272

RAM Acc No: C02-188979

Catalyst for polymerizing polyester contains aluminum or its compound and a phosphorus compound, but is free of antimony compounds

Patent Assignee: TOYOBO KK (TOYMA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	--------------	------	------	------

2002220453	A	20020809	JP 2001302936	A	20010928	200272 B
------------	---	----------	---------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 2000356265 A 20001122

Patent Details:

Patent No	Kind	Lang	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	------	----	----------	--------------

2002220453	A		8	C08G-063/87	
------------	---	--	---	-------------	--

Abstract (Basic): JP 2002220453 A

NOVELTY - A polyester polymerization catalyst contains aluminum and/or its compound and at least one phosphorus compound (I), but does not contain antimony compounds.

DETAILED DESCRIPTION - A polyester polymerization catalyst contains aluminum and/or its compound and at least one phosphorus compound of formula (I).

R1, R2=H or 1-30C hydrocarbon;

R3, R4=H or 1-50C hydrocarbon which may contain OH or alkoxy; n=1 or more.

The hydrocarbon group may contain alicyclic, branched or aromatic ring structure.

USE - The catalyst is useful for preparing polyesters. The polyester produced is useful for fiber for clothes, industrial material, various kinds of film, sheet, bottle, engineering plastics, elastomer, coatings or adhesives.

ADVANTAGE - The catalyst uses components other than antimony compounds as the main components. It has good activity and provides polyester having good mechanical characteristics and chemical characteristics.

pp; 8 DwgNo 0/0

Indexing Terms: CATALYST; POLYMERISE; POLYESTER; CONTAIN; ALUMINIUM; COMPOUND; PHOSPHORUS; COMPOUND; FREE; ANTIMONY; COMPOUND

Derwent Class: A23; E11

International Patent Class (Main): C08G-063/87

File Segment: CPI

Annual Codes (CPI/A-N): A02-A07; A05-E01A1; E05-B03; E05-G02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220453

(P2002-220453A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 63/87

識別記号

F I

C 0 8 G 63/87

キーワード* (参考)

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-302936 (P2001-302936)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-356265 (P2000-356265)

(32) 優先日 平成12年11月22日 (2000.11.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 塚本 健一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

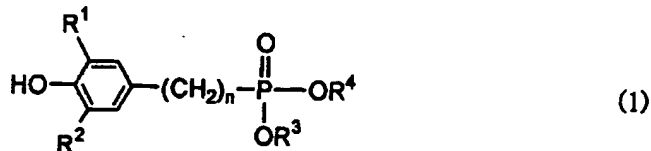
(57) 【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法を提供する。

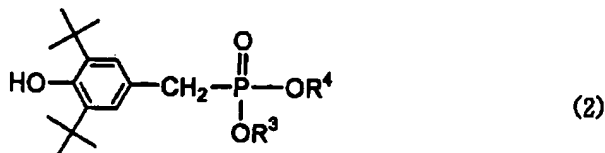
【解決手段】 アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、特定の構造を有するリン化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする新規なポリエステル重合触媒。また、この重合触媒を使用しポリエステルを重合するポリエステルの製造方法。さらに、この製造方法により製造されたポリエステル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、下記一般式(1)で表されるリ



(式(1)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)



(式(2)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項3】 アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属及び/または金属化合物を共存することを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項5】 ポリエステルを製造する際に、請求項1～3のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す)は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料

ン化合物から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

【化1】

【請求項2】 前記一般式(1)で表されるリン化合物が下記一般式(2)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項1に記載のポリエステル重合触媒。

【化2】

用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】 PETは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することを得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PETに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを含まないか極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

【0004】 重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】 三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタ

ネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これを用いて製造された PET は著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの PET の着色は低減されるものの、一方 PET の熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0007】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネートを用了たときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度に変化し重合の制御が困難になるといふ問題点を有している。

【0008】アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物はもともと触媒活性に劣るが、これに特定のリン化合物を共存させることによって、驚くべきことに重縮合触媒として十分な活性をもつようになることを見だし本発明に到達した。本発明の重縮合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルを得ることができる。

【0011】すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物と特定のリン化合物とからなるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、アンチモン化合物以外

の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。本発明の重縮合触媒は、アルミニウム化合物と特定のリン化合物とからなるポリエステル重合触媒である。

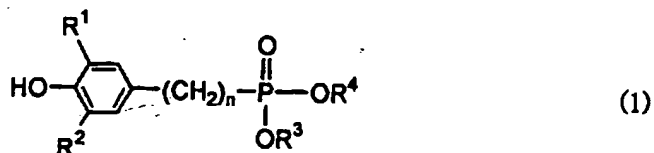
【0013】本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウム化合物としては特に限定はされないが、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*tert*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物あるいはこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。塩基性酢酸アルミニウムはホウ酸等の添加剤で安定化されたものを用いてもよい。

【0014】本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-5} \sim 1$ モル% が好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ モル% である。

【0015】本発明の重縮合触媒を構成する特定のリン化合物とは、下記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物からなるもののことを言う。

【0016】

【化3】



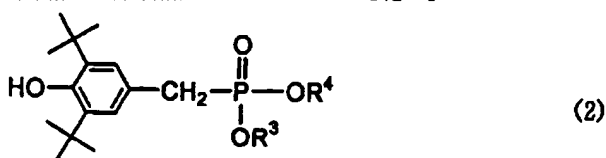
【0017】(上記式(1)中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R³、R⁴はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニ

ルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0018】上記一般式(1)の中でも、下記一般式(2)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果がよく好ましい。

【0019】

【化4】



【0020】(上記式(2)中、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0021】上記のR³、R⁴としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、-CH₂CH₂OHで表される基などが挙げられる。本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

【0022】本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して5×10⁻⁵～1モル%が好ましく、更に好ましくは1×10⁻⁴～0.5モル%である。

【0023】本発明の重縮合触媒であるアルミニウム化合物およびリン化合物に加えて、アルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属化合物を共存することにより、触媒活性をさらに向上することができるので好ましい。

【0024】本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の他に、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキシド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

【0025】これらアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して1×10⁻⁴～1モル%の範囲であることが好ましく、更に好ましくは5×10⁻⁴～0.5モル%の範囲であることである。

【0026】本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジ

メチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0027】本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりかもしくはこれらの触媒と共存して本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

【0028】本発明の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することができる。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0029】本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム化合物とリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、これらの化合物とアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム化合物とリン化合物を同じ添加時期に重合系に添加してもよいし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。また、これらの化合物とアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよいし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0030】本発明の重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppmより多くすると、金属アンチモンの析出が起り、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマ

ニウムの添加量を20ppmより多くするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0031】本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

【0032】また、本発明の重合触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステル熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0033】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0034】ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0035】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメ

リット酸、トリメチン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0036】グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキッドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1, 4-ブチレングリコールが好ましい。

【0037】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0038】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0039】環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチルβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0040】また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン

酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサライド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシアロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサライドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0041】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0042】本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0043】本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0044】本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタ

ノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0045】本発明のポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-（アルカリ金属）スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサニカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチルβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

【0046】本発明のポリエステルには、アルキレングリコール以外のグリコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス（β-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1,4-ビス（β-ヒドロキシエトキシフェニル）スルホ

ン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（p-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）メタン、1,2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールアプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重合成分として含むことができる。

【0047】また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、（2-カルボキシルエチル）メチルホスフィン酸、（2-カルボキシルエチル）フェニルホスフィン酸、（2-メトキシカルボキシルエチル）フェニルホスフィン酸メチル、（4-メトキシカルボニルフェニル）フェニルホスフィン酸メチル、[2-（β-ヒドロキシエトキシカルボニル）エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、（1,2-ジカルボキシルエチル）ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-（2,3-カルボキシプロピル）-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性を向上させることが可能である。

【0048】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ（1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

【0049】本発明のポリエステル中にはフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、例えばポリエステルの熱安定性を高めることなどができる。フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス-（メチル-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン、4,4'-ブチリデンビス-（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼンなどが挙げられる。

【0050】本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0051】

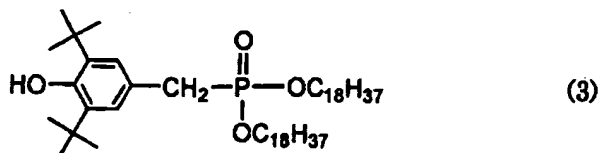
【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステル中の固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒(重量比)を用いて、温度30℃で測定した。

【0052】(実施例1) 高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法により作成したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、触媒として、アルミニウムアセチルアセトネートの

10g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.03mol%加え、次いで下記式(3)で表される化合物をポリエステル中の酸成分に対して0.05mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1mmHgとしてさらに同温同圧で3時間重縮合反応を行った。得られたポリマーのIVは0.55であった。

【0053】

【化5】



【0054】(比較例1) 上記式(3)で表される化合物を使用しなかったこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーのIVは0.37であった。

【0055】上記の実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物単独で触媒として用いた場合は重合活性に劣るが、これに本発明のリン化合物を併用することで大幅に重合活性が向上することがわかる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法が提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA00 AB04 AB07 AD00 AE00
 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07
 BA08 BA09 BA10 BB04 BB05
 BB12A BB13A BD02 BD03A
 BD04A BF14A BF25 BH02
 CA01 CA02 CA03 CA04 CA05
 CA09 CB04A CB05A CC05A
 CC06A CH02 DB01 DB12
 DB14 EA02 EA03 EB04A
 EB05A EG01 EG02 EG07
 EG09 EH02 EH03 FC35 FC36
 HA01 HB01 JC571 JC751
 JD05 JF221 JF451

/9/1

IALOG(R)File 351:Derwent WPI

) 2003. Thomson Derwent. All rts. reserv.

4121382 **Image available**

PI Acc No: 2001-605594/200169

RAM Acc No: C01-179869

on-antimony catalyst, used for polyester polymerization, comprises a metal atom containing compound which is characterized in that the ratio of D/Q is at least 2.0 Debye/e

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

2001213952 A 20010807 JP 200026627 A 20000203 200169 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200026627 A 20000203

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

2001213952 A 7 C08G-063/82

Abstract (Basic): JP 2001213952 A

NOVELTY - A new non-antimony catalyst for polyester polymerization is a metal atom containing compound which is characterized in that the ratio of D to Q (D/Q) is at least 2.0 Debye/e, where D is a dipole moment of the compound as obtained by molecular orbital calculation and Q is a partial charge distributed at the metal atom of the compound.

USE - For producing polyester. Polyester is used for textiles, films, or bottles.

ADVANTAGE - The new catalyst has improved catalytic activity for polycondensation of polyester and improved heat resistance.

pp; 7 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Catalyst: The energy of the lowest unoccupied orbital which is localized at the metal atom as obtained by molecular orbital calculation is 0.2-2.5 eV.

Preferred Composition: A polyester composition contains a polymer which is given by adding the metal atom containing compound to the reaction mixture in an amount of 0.2-500 ppm as metal atom with respect to the resultant polymer. The polyester composition comprises polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, or polypropylene naphthalate.

Patent Title Terms: NON; ANTIMONY; CATALYST; POLYESTER; COMPRISE; METAL; ATOM; CONTAIN; COMPOUND; RATIO; DEBYE

Derwent Class: A23

International Patent Class (Main): C08G-063/82

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A; A10-D05

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-213952

(P2001-213952A)

(43) 公開日 平成13年 8 月 7 日 (2001. 8. 7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-コ-ト*(参考)

C 0 8 G 63/82

C 0 8 G 63/82

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-26627(P2000-26627)

(22) 出願日 平成12年 2 月 3 日 (2000. 2. 3)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 大 鼓 寛

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市 4845 番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 恒川 哲也

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非アンチモン系ポリエステル重合用触媒

(57) 【要約】

【課題】 アンチモン系触媒と同程度の高い触媒活性と耐熱性を有する、非アンチモン系金属原子含有化合物からなるポリエステル縮合重合触媒と、それを用いて得られるポリエステルとポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエステルの縮合重合反応時に添加する金属原子含有化合物であって、分子軌道計算より求めた該化合物の双極子 (D) と該化合物中の金属原子上に分布する部分電荷 (Q) の比率 (D/Q) が 2. 0 以上 [Debye/e] である事を特徴とする非アンチモン系ポリエステル重合用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルの縮合重合反応時に添加する金属原子含有化合物であって、分子軌道計算より求めた該化合物の双極子(D)と該化合物中の金属原子上に分布する部分電荷(Q)の比率(D/Q)が $2.0 [Debye/e]$ 以上である事を特徴とする非アンチモン系ポリエステル重合用触媒。

【請求項2】 分子軌道計算より求めた金属原子上に局在する最低非占有分子軌道の軌道エネルギーが、 0.2 eV 以上 2.5 eV 以下である事を特徴とする請求項1記載の非アンチモン系ポリエステル重合用触媒。

【請求項3】 請求項1及び2記載の非アンチモン系ポリエステル重合用触媒の少なくとも1種類を、金属原子換算でその総和が、ポリマーに対して $0.2\sim 500\text{ ppm}$ 添加して得られる事を特徴とするポリエステルを含有するポリエステル組成物。

【請求項4】 ポリエステルが主としてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートの少なくとも一つからなる請求項3記載のポリエステル組成物。

【請求項5】 芳香族ジカルボン酸もしくは、そのエステル形成誘導体及びジオール、または低分子量ポリエステルオリグマーを出発原料とするポリエステル組成物を製造する方法であって、該出発原料に対して、請求項1及び2記載の非アンチモン系ポリエステル重合用触媒を少なくとも1種類添加し、添加量の総和が金属原子換算でポリマーに対して $0.2\sim 500\text{ ppm}$ である事を特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は優れたポリエステル縮合重合活性とポリエステル熱分解反応抑制作用を持つ重合用触媒および該触媒を用いたポリエステルと、そのポリエステル製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリエチレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性などに優れ、好適に使用されている。

【0003】一般にポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、縮合重合触媒としてアンチモン化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマーは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、アンチモン触媒を使用して得られ

たポリエステルを溶融紡糸して繊維とするとときに、アンチモン触媒の残渣が口金周りに堆積することが知られている。この堆積が進行するとフィラメントに欠点が生じる原因となるため、適時除去する必要がある。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、アンチモンがポリマー中でアンチモングリコレートの形で存在しており、これが口金温度近傍で変成を受け、一部が気化、散逸した後、アンチモンを主体とする成分が口金に残るためであると考えられている。

【0005】また、ポリマー中のアンチモン触媒残渣は比較的大きな粒子状となりやすく、異物となって成型加工時のフィルターの濾圧上昇、紡糸の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因になるなどの好ましくない特性を有している。

【0006】上記のような背景からアンチモン含有量が極めて少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められており、ポリエステルの縮合重合過程において、アンチモンに代わる縮合重合触媒が要求されている。

【0007】このような課題に対して、例えば米国特許5,512,340号明細書では、無機アルミニウム化合物である塩化アルミニウムや水酸化塩化アルミニウムをコバルト化合物と併用することが提案されている。しかしながらこれらの無機アルミニウム化合物はハロゲン含有するため、その活性のために比較的多量に含有される場合、ポリマーの耐熱性が悪化し、長時間溶融保持されるような成形条件では着色しやすいという問題があった。

【0008】また、ハロゲン化合物を縮合重合触媒として用いると、高温度条件を要するポリエステルの製造過程において、ハロゲンを一部放出するため、その活性によって製造装置を腐食するという問題もある。

【0009】また、非ハロゲン系かつ非アンチモン系を縮合重合触媒として用いる手法に対しては、例えば米国特許5,596,069号明細書などでは、酢酸アルミニウムや水酸化アルミニウムを用いることが提案されているが、アンチモン系触媒ほどの触媒活性が得られないといった問題がある。

【0010】また、ポリエステルの重合反応を活性化させるポリエステル重合用触媒は副反応である熱分解反応をも加速し、ポリマーを黄変させる傾向をも有することが知られている。ポリマーを黄変させるポリエステル重合用触媒を用いて得られるポリマーは、単に黄変しているのみならず、異物の混入や、糸切れが多くなり、ポリマー物性として充分に良好な物が得られないといった問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のアンチモン化合物を含有するポリエステルの欠点を解消するため、アンチモン系触媒と同程度以上の高い触媒

活性を有し、且つポリエステル耐熱性を良好とする、非アンチモン系ポリエステル縮合重合用触媒と非アンチモン系ポリエステル縮合重合用触媒を用いて得られるポリエステルとポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は以下の構成からなる。

【0013】ポリエステルの縮合重合反応時に添加する金属原子含有化合物であって、分子軌道計算より求めた該化合物の双極子(D)と該化合物中の金属原子上に分布する部分電荷(Q)の比率(D/Q)が $2.0 [\text{Debye}/e]$ 以上である事を特徴とする非アンチモン系ポリエステル重合用触媒。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明では、 1eV とは、 23.06kJ であり、 1Debye とは、 $3.33564 \times 10^{-30}\text{Cm}$ であり、 1e とは $1.602188 \times 10^{-19}\text{C}$ である。

【0015】本発明では、ポリエステル合成時の縮合重合時に、または該縮合重合前に本発明のパラメーターに含まれる金属原子含有化合物を添加した際に、該金属原子含有化合物からなるポリエステル重合用触媒を添加しない場合と比較して、縮合重合で得られるポリエステルの重合度が高くなる、または所定の重合度に到達するまでの該縮合重合時間が短縮される等の触媒作用が認められた金属原子含有化合物を重合用触媒と称し、また上記変化が認められた場合、該金属原子含有化合物は触媒活性を有すると称す。さらに、該金属原子含有化合物を添加した際に、該金属原子含有化合物からなるポリエステル重合触媒を添加しない場合と比較して、b値に示される黄色度の増加が50%以下となる事が認められた金属原子含有化合物を耐熱性良好と称す。さらに、該金属原子含有化合物はポリエステル重合反応時に、触媒的に用いる事が可能であるが、その該金属原子含有化合物の組成は、該縮合重合反応の後で同一である必要はない。

【0016】本発明においては、非経験的分子軌道計算によって求めた、金属原子含有化合物触媒の双極子

(D)と金属上に局在する部分電荷(Q)の比(D/Q)が $2.0 [\text{Debye}/e]$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $2.5 [\text{Debye}/e]$ 以上であり、さらに好ましくは3.0以上である。金属原子含有化合物中に複数の金属原子が存在する場合は、それぞれの金属原子上に割り当てられた部分電荷の中で、より大きな値を用いて(D/Q)を得ることとする。該金属原子含有化合物の双極子と金属原子上の部分電荷の比(D/Q)が $2.0 [\text{Debye}/e]$ より小さい場合、ポリエステル重合触媒とエステルモノマーとの相互作用が強くなりすぎるため、ポリエステルの熱分解反応を促進し、縮合重合によって得られるポリエステルの耐

熱性が悪化し黄変する。このような金属原子含有化合物の例としては、塩化アルミニウム、塩化チタニウム、塩化鉄等のハロゲン化金属や硫酸アルミニウム等の硫化物が挙げられる。

【0017】また、非経験的分子軌道計算によって求めた金属原子含有化合物の金属原子上に局在する非占有分子軌道の軌道エネルギーが 0.2eV 以上 2.5eV 以下となるのが好ましい。より好ましくは、 0.5eV 以上 2.5eV 以下である。さらに好ましくは、 0.8eV 以上 2.0eV 以下である。このエネルギー準位が 2.5eV より高い場合は、金属原子含有化合物触媒の求電子性が低下するため、十分な触媒活性が得られない。また、該エネルギー準位が 0.2eV より低い場合は、金属原子含有化合物触媒の求電子性が強くなり過ぎるため、縮合重合に対する触媒作用効果より、縮合重合反応の副反応である熱分解反応への作用が大きくなるため、高分子量のポリエステルが得られないと同時にポリマーの色調が悪化するため好ましくない。

【0018】本発明のパラメーター範囲に含まれる金属原子含有化合物は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールからポリエステルを重合する際に、触媒的に用いられる金属原子含有化合物であり、この金属原子含有化合物を縮合重合触媒として用いて得られるポリエステルを含有するポリエステル組成物は繊維、フィルム、ボトル等の成型品として良好に用いることができる。

【0019】本発明のポリエステル組成物の製造方法について、ポリエチレンテレフタレート为例で説明する。

【0020】繊維やフィルム等に利用する高分子量ポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される事が一般的である。すなわち(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートを得、さらにその後の縮合重合によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得て、さらにその後の縮合重合によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここでエステル交換反応は無触媒で進行するが、エステル交換反応においては通常、マンガ、カルシウム、マグネシウム、亜鉛リチウム等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的でリン化合物を添加することが行われる。

【0021】本発明の製造方法は、(1)または(2)のプロセスの初期またはプロセス前半で得られた低重合体に、本発明のパラメーターの範囲に含まれる金属原子含有化合物を添加、該化合物の触媒活性を利用して、後半の特定の縮合重合反応を進行させ、高分子量のポリエチレンテレフタレートをを得るというものである。

(2)のプロセスの縮重合反応の温度は270℃以上300℃以下、さらに280℃以上300℃以下が好ましい。

【0022】ここで反応系への金属原子含有化合物の添加は、化合物をそのまま添加しても良いが、作業性がより良好となるように、エチレングリコールや水あるいはその他の低沸点の有機溶媒に溶解あるいは分散した状態で添加することが好ましい。

【0023】本発明の金属原子含有化合物触媒は、単独で用いる事も可能であるが、2種類以上を混合して用いる事も可能である。このとき、各金属原子換算でその和が、ポリマーに対して0.1ppm以上500ppm以下添加含有させるのが好ましい。より好ましくは1ppm以上200ppm以下、さらに好ましくは1ppm以上100ppm以下である。添加量が0.1ppmより少ないと触媒活性が不十分で、結果として得られるポリマーの分子量が低く成形物の強度が不十分になる。また500ppmを超える量添加すると、異物が生成し、成形時の濾上昇が顕著になったり、ポリマー色調が悪化する。ここで金属原子換算量とは、金属原子含有化合物触媒中に含まれる金属原子の重量を、該縮重合反応で得られるポリマーの重量で割った値を意味する。金属原子含有化合物触媒中に複数の金属原子が存在する場合は、該金属原子含有化合物の非経験的分子軌道計算から得られる各金属原子上に局在する非占有分子軌道で、該軌道のエネルギー準位が最も低い金属原子の重量とする。

【0024】また、本発明の金属原子含有化合物はアンチモン系触媒とも併用する事が可能であり、アンチモン原子の含有量がポリマーに対して50ppm以下であると、繊維の紡糸時の糸切れや、フィルム製膜時の破れが抑制され、ボトル等では透明性が良好となり好ましい。より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。

【0025】上記金属原子含有化合物触媒を用いて合成されるポリエステルとしては、具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートが挙げられる。

【0026】

【実施例】以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、後述の比較例1～4は公知の触媒の例である。なお、実施例中の各特性値は次の方法によって求めた。

【0027】1. 非経験的分子軌道計算の計算方法
制限的ハートリーフォック法(RHF法)を用いた。

2. 分子構造

エネルギー勾配法によって金属原子含有化合物触媒の分子構造を最適化した。

3. 基底関数系

基底関数系は、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、については、ポーブル等によって示された基底関数系である6-31G** (R.Ditchfield, W.J.Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys., vol 54, p724(1971))を用いる。それ以外の原子の基底関数は、藤永等によって示されている基底関数系 (gaussian basis sets formolecular calculations, edit by S. Hujinaga et al, Elsevier(1984))等の中に記載される各原子の基底関数群のうち、最もエネルギー準位が低い基底関数系を選択する。該基底関数の原子価部分を記述する関数の数がN個の場合、内核部分をN-1個、外殻部分を1個の2つに分割し、さらに分極関数(P)を1つ加えた、いわゆるスプリットバレンス+Pの基底関数系としたものを、本発明では用いる。

4. 非経験的分子軌道計算ソフトウェア

Gaussian Inc. 製の" Gaussian94"を用いた。分子構造の最適化アルゴリズムはエネルギー勾配法を用い、実際の計算におけるキーワードはFOPTを選択した。SCFの収束条件は0.1kcal/molとした。その他の計算に必要なパラメーターは、ソフトウェアの標準値を用いた。

5. 非経験的分子軌道計算の実行

シリコングラフィクス社製のエンジニアリングワークステーションで実行した。

6. 金属原子上に割り当てられる電荷と分子のダイポールおよびその比

分子を構成する各原子上に割り当てられる部分電荷の分配方法はMullikenの方法を用いた[e]。金属原子含有化合物中に複数の金属原子が存在する場合は、それぞれに割り当てられた電荷の中で、より大きな値を与えた電荷を用いる。分子のダイポールは標準出力で得られる結果を用いる[Debye]。さらに、金属原子上に割り当てられた電荷と分子のダイポールの比はダイポールの値を電荷で割り得る[単位: Debye/e]。

7. 金属原子含有化合物の金属上に局在する最低非占有分子軌道の軌道エネルギー準位

上記非経験的分子軌道計算を実行し、非占有分子軌道をなす軌道係数が金属原子上に局在している分子軌道を調べ、その中で最もエネルギー準位が低い値を選択する[単位: eV]。

8. ポリマーの固有粘度[η、単位: dl/g]

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

9. ポリマーの色調

スガ試験機(株)社製の色差計(SMカラーコンピューター型式SM-3)を用いて、ハンター値(b値)として測定した。

【0028】特にb値に着目し、b値が9以下を測定した。

10. ポリマーのジエチレングリコール (DEG) 含有量 [単位: 重量%]

ポリマーをアルカリ分解した後、ガスクロマトグラフィーを用いて定量した。

11. 繊維の強伸度

東洋ボールドウイン (株) 社製テンシロン引っ張り試験器により、試長 250mm、引っ張り速度 300mm/分 で S-S 曲線を求め強伸度を算出した。

【0029】実施例 1~4

各金属原子含有化合物の構造最適化を行った後に得られた、化合物のダイポール (D)、金属原子上に割り当てられた電荷 (Q)、およびダイポールと電荷の比 (D/Q)、さらに金属原子上に局在する最低非占有分子軌道のエネルギー準位を表 1 に示す。

【0030】高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造した、触媒を含まないオリゴマーを 250℃ で溶融し、該溶融物にアルミニウム乳酸アミド錯体、チタン乳酸アミド錯体、チタン/シリコン複合酸化物 (化合物 1)、チタングリシナト錯体をエチレングリコールに分散させて加えた。各金属原子含有化合物は最終的に得られるポリマー中の含有量として、各金属原子 100ppm となる量とした。その後、低重合体を 30rpm で攪拌しながら、反応系を 250℃ から 285℃ まで徐々に昇温するとともに、圧力を 40Pa まで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はすべて 60 分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻し重合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリエステルのベレットを得た。得られたベレットの固有粘度、ジエチレングリコール (DEG) 含有量、ポリマー色調を表 1 に示した。このベレットを乾燥した後、エクストルーダ型紡糸機に供給し、紡糸温度 295℃ で溶融紡糸した。このときフィルターとして絶対孔径精度 15μm の金属不織布を使用し、口金は 0.6mm、温度 300℃ の加熱筒で徐冷後、チムニー冷却風を当てて冷却固化し、給油した後、引き取り速度 550m/分 で引き取った。この未延伸糸を延伸温度 95℃ で延伸糸の伸度が 1.4~1.5% となるように適宜延伸倍率を変更しながら延伸した後、熱処理温度 220℃、リラックス 2.0% で熱処理し延伸糸を得た。化合物 1~5 を縮重合触媒として用いて得られたポリエチレンテレフタレートは、良好なポリマー物性を有し、このポリエチレンテレフタレートを持ちて溶融紡糸を行ったも、その工程において、紡糸時の適圧上昇もほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工の良好なポリマーであった。ポリマー特性、製糸性の結果を表 1 に示す。なお、製糸性の各値は比較例 1 の結果を基準として表記する。

【0031】比較例 1

金属原子含有化合物として、三酸化アンチモンを用い、金属原子含有化合物を変更する以外は実施例 1~4 と同

様の手続きで、非経験的分子軌道計算を実行した。該金属原子含有化合物は D/Q が 3.4 (Debye/e) と好ましい値を与えたが、最低非占有軌道のエネルギー順位が 2.6 (eV) と高くなり、本パラメーターの範囲外である。さらに、該金属原子含有金属化合物を縮重合触媒としてポリマーを重合して得た後、溶融紡糸を行った結果、固有粘度、色調は良好であったが、糸切れが多い結果となった。結果を表 1 に示す。製糸性の各値は、該化合物を縮重合触媒として用いた際の結果を基準として表記する。

【0032】比較例 2、3

金属原子含有化合物として、塩化アルミと塩化鉄 (II) を用いて、金属原子含有化合物種を変更する以外は実施例 1~4 同様の手続きで、非経験的分子軌道計算を実行した。該金属原子含有化合物の非経験的分子軌道計算結果は D/Q、最低非占有軌道のエネルギー準位のいずれも値が小さく縮重合触媒として適さない結果を与えた。さらに該金属原子含有化合物を縮重合触媒としてポリマーを重合して得た後、溶融紡糸を行った結果、DEG 量と b 値が大きくなり、また延伸時の糸切れも多くなり成型加工に適さないポリマーであった。結果を表 1 に示す。

【0033】比較例 4、5

金属原子含有化合物として、塩化チタン (IV) と硫酸アルミを用いて、金属原子含有化合物種を変更する以外は実施例 1~5 同様の手続きで、非経験的分子軌道計算を実行した。該金属原子含有化合物の非経験的分子軌道計算結果は最低非占有軌道のエネルギー準位は本発明の範囲内ではあるが、D/Q の値が小さく縮重合触媒として適さない結果を与えた。さらに該金属原子含有化合物を縮重合触媒としてポリマーを重合して得た後、溶融紡糸を行った結果、b 値が大きくなり、また延伸時の糸切れも多くなり成型加工に適さないポリマーであった。結果を表 1 に示す。

【0034】比較例 6、7

金属原子含有化合物として、水酸化アルミと酢酸アルミを用いて、金属原子含有化合物種を変更する以外は実施例 1~5 同様の手続きで、非経験的分子軌道計算を実行した。該金属原子含有化合物の非経験的分子軌道計算結果は最低非占有軌道のエネルギー準位は本発明が本パラメーターの範囲より高く、また D/Q の値は小さくなり、縮重合触媒として適さない結果を与えた。さらに該金属原子含有化合物を縮重合触媒としてポリマーを重合して得た後、溶融紡糸を行った結果、十分な粘度がえられず、b 値も大きくなり、また延伸時の糸切れも多くなり成型加工に適さないポリマーであった。結果を表 1 に示す。

【0035】実施例 5、6

金属原子含有化合物として EGT とアルミニウムイソプロポキシドを用いて、金属原子含有化合物種を変更する

以外は実施例1～5同様の手続きで、非経験的分子軌道計算を実行した。該金属原子含有化合物の非経験的分子軌道計算結果はD/Qの値は該パラメーターを範囲ではあるが、最低非占有軌道のエネルギー準位が該パラメーターの範囲外となり縮重合触媒として適さない結果を与えた。さらに該金属原子含有化合物を縮重合触媒としてポリマーを重合して得た後、溶融紡糸を行った結

果、EGTを用いた場合はDEG量と異物が多く、アルミニウムイソプロポキシドを用いた場合は十分な粘度が得られなかった。また、いずれも延伸時の糸切れも多くなり成型加工に適さないポリマーであった。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

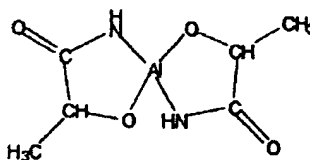
(表1)

	化合物名	非経験的分子軌道計算結果				ポリマー特性			製糸性	
		D/Q [*] -E(D)	金属原子上電荷	D/Q	LUMO	固有粘度	DEG量	b値	炉圧	糸切れ
		(D)	(Q)							
実施例1	7β-乳酸アミド錯体	4.2	1.2	3.5	2.4	0.65	0.8	5.6	80	60
実施例2	β-乳酸アミド錯体	5.7	1.5	3.8	1.9	0.72	0.8	5.3	85	65
実施例3	β-γ-リジン錯体	4.0	1.6	2.5	2.1	0.69	0.8	5.5	80	90
実施例4	β-γ-リジン複核化合物	3.9	1.7	2.3	2.2	0.67	0.85	6.2	110	110
比較例1	三酸化アンチモン	4.8	1.4	3.4	2.6	0.66	0.85	4.5	100	100
比較例2	AlCl ₃	0.1	1.3	0.1	0.4	0.62	0.9	8.2	110	105
比較例3	塩化鉄 (III)	0.5	1.5	0.3	0.4	0.63	0.95	8.7	100	105
比較例4	塩化チタン (IV)	3.2	1.9	1.7	0.7	0.71	0.9	8.1	110	115
比較例5	硫酸アルミ	2.5	1.4	1.8	1.5	0.64	0.95	7.9	105	110
比較例6	水酸化アルミ	1.4	1.1	1.3	2.6	0.62	0.85	6.8	95	105
比較例7	酢酸アルミ	2.2	1.2	1.8	2.8	0.61	0.85	7.3	100	105
実施例5	β-γ-リジン錯体	3.2	1.5	2.1	0.4	0.68	0.95	6.5	110	110
実施例6	7β-乳酸アミド錯体	2.5	1.1	2.3	3.1	0.59	0.95	6.1	90	105

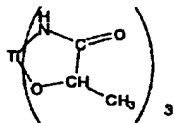
【0037】

【化1】

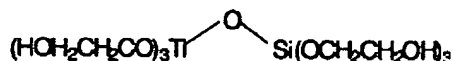
実施例1の化合物



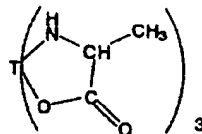
実施例2の化合物



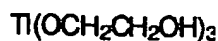
実施例3の化合物



実施例4の化合物



比較例7の化合物



【0038】

【発明の効果】本発明のパラメーターに含まれるポリエ

ステル縮重合触媒は、縮重合活性と耐熱性に優れ、本発明の縮重合触媒を用いて製造されるポリエステル

は繊維用、フィルム用、ボトル用のポリエステル¹の製造 れる。
において口金汚れ、濾圧上昇、糸切れ等の問題が解消さ

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB05 AE01 AE02 AE03
BA03 BA05 BA08 CB06A
CC06A JB131 JC121 JF221
JF251 KB05 KB15 KB25